

超临界 CO₂ 萃取苗药大果木姜子果实挥发油化学成分研究

赵立春 邱明华 邱德文

【摘要】 目的 研究苗药大果木姜子果实挥发油的化学成分并初步探讨其抗心血管活性成分。方法 采用了超临界 CO₂ 萃取方法从大果木姜子果实中提取挥发油,运用气相色谱-质谱-计算机联用技术对其化学成分进行鉴定,用面积归一化法测定各化合物在果实挥发油中的相对百分含量。结果 共分离鉴定了 58 个化学成分,占总挥发油成分的 51.95%。结论 主要成分是古巴烯 7.73%、n-癸酸 4.68%、桉树脑 3.24%、斯巴醇 3.20%、β-人参萜烯 3.11%,为进一步开发大果木姜子提供科学依据。

【关键词】 大果木姜子; 挥发油; 超临界 CO₂ 萃取; 气相色谱-质谱联用

【中图分类号】 R 284.2 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1674-1749(2009)06-0442-03

The chemical components from the essential oils from fruits of *Cinnamomum migao* by supercritical CO₂ extraction ZHAO Li-chun, QIU Ming-hua, QIU De-wen. The Affiliated Ruikang Hospital of Guangxi Traditional Chinese Medical College Nanning, Guangxi 530011, China

【Abstract】 Objective To analyze the chemical constituents of essential oils from fruits of *cinnamomum migao* H. W. Li. and discuss the active constituents to cure cardiovascular disease **Methods** The essential oils were extracted by supercritical CO₂ extraction, and then the constituents were separated and identified by GC-MS. The relative contents of essential oils were calculated with area normalization in this article. **Results** Fifty eight compounds were identified representing 51.95% of the essential oils. **Conclusion** The principal chemical constituents of essential oils are copaene, n-decanoic acid, eucalyptol, spathulenol, β-panasinsene. The scientific foundation were provided for further development of the plant to be utilized as a kind of new medicine.

【Key words】 *Cinnamomum migao* H. W. Li; Essential oil; CO₂-SCFE; GC-MS

大果木姜子 (*Cinnamomum migao* H. W. Li) 又名米槁,为樟科樟属植物米槁的干燥成熟果实,为贵州苗族、布依族民间习用药材。分布于贵州、广西、云南等省。大果木姜子标本最早由蔡希陶于 1958 年采于云南富宁,1978 年由李锡文研究鉴定为樟科、樟属新种,命名 *Cinnamomum migao* H. W. Li^[1]。大果木姜子性味辛、温,无毒,主治吐泻、胃寒

腹痛、脚气、肿毒、胸腹痛、胸闷、哮喘等^[2]。1989 年梁光义等^[3]对大果木姜子水蒸气蒸馏法提取挥发油化学成分有过报道,但新的时期超临界 CO₂ 萃取其挥发油成分未见报道。近年来以大果木姜子为君药已经开发出一系列如心胃丹胶囊、米槁心乐滴丸、米槁精油滴丸等国家二、三类新药。药理研究表明其挥发油即为治疗疾病的有效成分^[4-8],为进一步分析其化学成分和开发利用,本文报道了用超临界 CO₂ 萃取方法提取大果木姜子果实挥发油的最新化学成分研究。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

仪器: Agilent technologies 6890N/5973N, 超临

基金项目:中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源可持续利用国家重点实验室开放基金资助(0607211221)

作者单位:530011 南宁,广西中医学院附属瑞康医院(赵立春);中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室(邱明华);贵阳中医学院(邱德文)

作者简介:赵立春(1980-),男(汉族),吉林长春人,药学硕士,主要从事药用植物化学和新药开发研究。E-mail:hyzlc@126.com

界萃取设备由中国科学院昆明植物研究所提供。

材料:大果木姜子干燥果实由贵州民族制药厂提供,由贵阳中医学院生药教研室主任刘芄教授鉴定为大果木姜子干燥果实 *Cinnamomum migao* H. W. Li。现标本保存在植物化学与西部植物资源可持续利用国家重点实验室内。

试剂:乙醚(分析纯)。

1.2 挥发油的提取

超临界 CO₂ 提取装置(5L-SCFE 广州轻工研究所),容量 5 L,最高压力 42 Mpa,最高温度 70℃,以 99% 的 CO₂ 超临界萃取。

取 1 kg 大果木姜子干燥果实粉碎放入超临界提取罐。分离温度 40℃,压力 7 Mpa。在压力 10~15 Mpa 提取 1 小时;在压力 20 Mpa 提取 1 小时。CO₂ 流速 40

L/h,共得油状提取物 158.743 g。SFE 提取大果姜子得率为 15.87%。分析前用无水硫酸钠脱水。

1.3 挥发油成分分析

GC-MS 分析条件:气相色谱-质谱仪:Agilent technologies 6890N/5973N

色谱柱:HP-5 毛细管石英柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)弹性石英毛细管柱。载气 He;进样口温度 250℃;接口温度 280℃;恒定柱流量 1 ml/min;分流比 30:1,进样量:2 μL。

采用升温程序:50℃(1 min)→180℃(5℃/min)→260℃(15℃/min, 15 min)。

质谱条件:EI/MS 离子源,温度 190℃;电子能量 70 eV,倍增器电压 1400V,发射电流 0.25 mA;扫描周期 1 秒。

表 1 大果木姜子果实挥发油化学成分

序号	化合物	相对含量(%)	序号	化合物	相对含量(%)
1	α-蒎烯(α-Pinene)	0.40	30	α-石竹烯(alpha.-Caryophyllene)	0.49
2	β-蒎烯(β-Pinene)	0.62	31	(+)-Epi-bicyclosesquiphellandrene	0.54
3	莰烯(Camphene)	0.07	32	γ-榄香烯(gamma.-Elemene)	0.96
4	β-水芹烯(β-Phellandrene)	0.31	33	Hedycaryol	1.94
5	β-月桂烯(β-Myrcene)	0.06	34	癸酸(Decanoic acid)	4.50
6	α-水芹烯(α-Phellandrene)	0.20	35	斯巴醇(Spathulenol)	3.20
7	3-昔烯(3-Carene)	0.02	36	石竹烯氧化物(Caryophyllene oxide)	1.46
8	桉树脑(Eucalyptol)	3.24	37	喇叭茶醇(Ledol)	0.18
9	顺-β-松油醇(cis-beta-Terpineol)	0.20	38	愈创醇(Guaiol)	1.06
10	顺-里哪醇(cis-Linaloloxide)	0.02	39	1-丁基-4-甲氧基苯(1-butyl-4-methoxy-Benzene)	2.24
11	反-水合松烯(trans-Sabinenehydrate)	0.36	40	δ-蛇床烯(delta.-Selinene)	0.24
12	崖柏醇(Thujol)	0.03	41	顺-α-古巴烯-8-醇(cis-alpha-Copaene-8-ol)	0.35
13	顺-柠檬烯氧化物(cis-Limonene oxide)	0.01	42	β-人参萜烯(beta-Panasinsene)	3.11
14	樟脑(Camphor)	0.53	43	苍术醇(Hinesol)	1.38
15	3-薄荷烯(3-Menthene)	0.05	44	Isoaromadendrene epoxide	0.41
16	龙脑(Borneol)	0.44	45	8,9-dehydro-Cycloisolongifolene	0.19
17	白里酚(Thymol)	0.23	46	7,8-Epoxy-alpha-ionone(7,8-环氧-α-紫罗(兰)酮)	0.09
18	α-宁烯(α-Thujenal)	0.21	47	角鲨烯(Squalene)	0.13
19	(E)-2-卡伦-4-醇((E)-2-Caren-4-ol)	0.07	48	3-氨基水扬酸(3-Aminosalicylic acid)	0.53
20	exo-2-羟基桉叶素(exo-2-Hydroxycineole)	0.29	49	十四烷酸(Tetradecanoic acid)	0.96
21	2-甲基-3-苯基丙醛(2-methyl-3-phenyl-Propanal)	0.16	50	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid	0.42
22	醋酸冰片酯(Bornyl acetate)	0.15	51	油酸(Oleic Acid)	0.97
23	2-乙酰基环戊酮(2-Acetylcyclopentanone)	0.09	52	Octadec-9-enoic acid	0.58
24	异麦芽酚(Isomaltol)	0.83	53	1,3,8-P-薄荷三烯(1,3,8-p-Menthatriene)	0.03
25	α-荜澄茄油烯(alpha.-Cubebene)	0.14	54	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	0.04
26	n-癸酸(n-Decanoic acid)	4.68	55	1,2-Bis(2-iodoethoxy) ethane	1.17
27	古巴烯(Copaene)	7.73	56	4-Dimethylaminopyridin-2-amine	0.03
28	石竹烯(Caryophyllene)	0.92	57	3-Dibenzofuranamine	2.38
29	3-乙氧基-4-甲氧基苯酚(3-Ethoxy-4-methoxyphenol)	0.19	58	2-甲基-3-苯基丙醛(2-methyl-3-phenyl-Propanal)	0.16

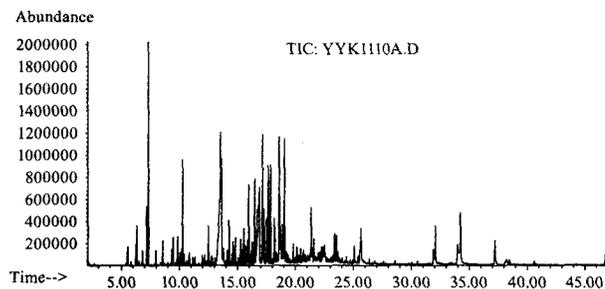


图 1 超临界 CO₂ 萃取法提取大果木姜子果实挥发油 GC-MS 总离子流图

2 结果与讨论

用超临界 CO₂ 萃取法提取大果木姜子果实挥发油,得率为 15.87%。应用 GC-MS 法对大果木姜子果实挥发油化学成分进行分析,共分析鉴定了 58 个成分(见表 1),总离子图(见图 1)。已鉴定成分的总含量约占全油的 51.95%。从分析结果可以看出,大果木姜子果实挥发油化学成分很复杂,主要是单萜和倍半萜类化合物。其中主要成分是古巴烯(Copaene) 7.73%, n-癸酸(n-Decanoic acid) 4.68%,桉树脑(Eucalyptol) 3.24%,斯巴醇(Spathulenol) 3.20%, β-人参萜烯(β-Panasinsene) 3.11%, 1-丁基-4-甲氧基苯(1-butyl-4-methoxy-Benzene) 2.24%,

3-Dibenzofuranamine 2.38% 等。大果木姜子果实挥发油对抗病毒、止痛、治疗心血管病等方面有很好的疗效,本文为进一步发现其中的活性成分提供了科学依据。

参 考 文 献

- [1] 李锡文. 中国樟科植物志资料(一)[J]. 植物分类学报, 1978, 16(2):90.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编(下册)[J]. 北京: 人民卫生出版社, 1978:73.
- [3] 梁光义, 邱德文, 魏慧芬, 等. 大果木姜子精油化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 1992, 4(2):68.
- [4] 孙学惠, 叶家齐, 郭振波, 等. 大果木姜子油对离体内脏平滑肌的药理作用[J]. 中药药理与临床, 1990, 6(2):32-34.
- [5] 孙学惠, 隋艳华, 邱德文. 大果木姜子油减少心肌耗氧量实验研究[J]. 中国药理与临床, 1995, 11(特刊):12.
- [6] 孙学惠, 隋艳华, 邱德文. 大果木姜子对麻醉猫血流动力学的影响[J]. 中国中药杂志, 1995, 20(10):622.
- [7] 孙学惠, 隋艳华, 邱德文. 大果木姜子油对猫急性实验性心肌梗死的保护作用[J]. 中国药理学杂志[J]. 1995, 30(6):341.
- [8] 隋艳华, 邱德文, 谢春风, 等. 大果木姜子油抗实验性心率失常作用[J]. 中国中药杂志, 1998, 23(8):6.

(收稿日期:2009-09-04)

(本文编辑:闵俊)

· 信息之窗 ·

本刊《中医病案析评》栏目征稿

《环球中医药》杂志开辟《中医病案析评》栏目。中医医籍医案是中医学术传承的宝库, 中医住院病历的书写也对中医师分析病案提出了较高的要求, 希望通过本栏目, 广大读者将临床中遇到的典型病案或疑难病案整理刊发, 交流辨证体会、临床心得, 提高学术水平, 共同成长。

写作格式与要求

文题可以用中医辨证、中医诊断命名, 也可以用主要症状、体征、西医诊断命名, 也可以用中医证名和西医病名混合命名。无需英文文题。

本栏目文章结构分为“病历摘要”和“分析与讨论”两部分。“病历摘要”用准确简介语言交代清楚患者主诉、病史、中医西医诊断、中医辨证、治法、用药、复诊情况等。“分析与讨论”部分要求逻辑性强、说理清楚、体现良好的中医辨证素养与临床思维模式, 展示出对临床工作的实际借鉴意义。

讨论开始部分请明确指出本病案分析讨论的要点和重点。请作者给出诊断和辨证的结论或意见, 所分析的病案应有西医诊断结果和确证证据。请总结相关疾病的国内外研究作简要评述。文后列出主要参考文献。

总字数控制在 5000 字以下。无需中英文摘要, 但请标注关键词。

作者在文题下署名, 拥有本文著作权, 论文性质等同于本刊论著, 文献标识码为 A。

文章形式建议由作者系统归纳, 形成思路清晰、条理清楚、科学性强的临床论文; 也可以采用依次发言形式或师生问答形式。

本栏目论文目的在于共同学习, 请勿文过饰非, 修改原始处方和病例。引用中医典籍中基础理论不宜过多。